

Koordinativ ungesättigte Dieisenkomplexe: Synthese und Kristallstrukturen von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$ und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$

Hans-Christian Böttcher*, Kurt Merzweiler und Christoph Wagner

Halle, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Dezember 1998.

Professor Helmut Werner zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)]$ (**1**) reagiert spontan mit dppm (dppm = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) unter Bildung von $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**2c**). **2c** spaltet thermolytisch oder durch Fotobestrahlung sehr leicht einen Carbonylliganden ab und ergibt den korrespondierenden elektronisch und koordinativ ungesättigten Komplex $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**3**). **3** weist eine Fe–Fe-Doppelbindung auf, die durch Addition von Methylen zum entsprechenden Dimetallacyclopropan $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**4**) nachgewiesen werden konnte. Die Reaktion von **1** mit dppe ($\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$) lie-

fert $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppe})]$ (**5**). Im Gegensatz zur Thermolyse von **2c**, die **3** ergibt, verläuft das Erhitzen von **5** in Toluol rasch unter kompletter Zersetzung. Die Reaktion von **1** mit PPh_3 liefert den Komplex $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**6a**), während mit ${}^t\text{Bu}_2\text{PH}$ die Verbindung $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_5(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)({}^t\text{Bu}_2\text{PH})]$ (**6b**) gebildet wird. Die Thermolyse von **6b** ergibt $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2]$ sowie die Abbauprodukte $[\text{Fe}(\text{CO})_3({}^t\text{Bu}_2\text{PH})_2]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_4({}^t\text{Bu}_2\text{PH})]$. Die Molekülstrukturen von **3**, **4** und **6b** wurden durch Röntgenkristallstrukturanalysen bestimmt.

Coordinatively Unsaturated Diiron Complexes: Synthesis and Crystal Structures of $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$ and $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$

Abstract. $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)]$ (**1**) reacts spontaneously with dppm (dppm = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) to give $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**2c**). By thermolysis or photolysis, **2c** loses very easily one carbonyl ligand and yields the corresponding electronically and coordinatively unsaturated complex $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**3**). **3** exhibits a Fe–Fe double bond which could be confirmed by the addition of methylene to the corresponding dimetallacyclopropane $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**4**). The reaction of **1** with dppe ($\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$) affords $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppe})]$ (**5**). In contrast to the thermolysis of **2c**, yielding **3**, the heating of **5** in

toluene leads rapidly to complete decomposition. The reaction of **1** with PPh_3 yields $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**6a**), while with ${}^t\text{Bu}_2\text{PH}$ the compound $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_5(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)({}^t\text{Bu}_2\text{PH})]$ (**6b**) is formed. The thermolysis of **6b** affords $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2]$ and the degradation products $[\text{Fe}(\text{CO})_3({}^t\text{Bu}_2\text{PH})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{CO})_4({}^t\text{Bu}_2\text{PH})]$. The molecular structures of **3**, **4** and **6b** were determined by X-ray crystal structure analyses.

Keywords: Iron; Carbonyl; Phosphido-bridged; Coordinative Unsaturation; Crystal Structure

Einleitung

Kürzlich berichteten wir über die Synthese und die Kristallstruktur von $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)]$ (**1**) [1]. Damit war es erstmals gelungen, diesen Komplex typ der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)]$ in kristalliner Form zu isolieren und zu charakterisieren. Die analoge Spezies mit

Phenylsubstituenten in der Phosphanidobrücke wurde im Zusammenhang mit Präparationen von Dieisenkomplexen als nicht isoliertes Intermediat erwähnt [2]. Auch Versuche unsererseits, diese Verbindung unter Normalbedingungen als Feststoff zu isolieren, schlugen fehl. Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Chemie eng verwandter Dirutheniumkomplexe beschrieben wir kürzlich die Verbindungen $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ bzw. $[\text{Ru}_2(\mu\text{-X})(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ ($\text{X} = \text{CO}, \text{CH}_2$) [3]. Das Auffinden effektiver Synthesen für diese Komplexe gab somit zu Reaktionsstudien von **1** mit Phosphanliganden Anlaß, zudem über analoge Dieisen-

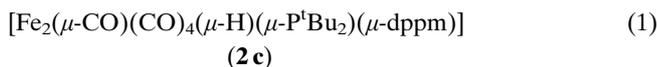
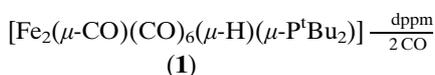
* Privatdozent Dr. H.-Ch. Böttcher
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Institut für Anorganische Chemie
Kurt-Mothes-Str. 2
D-06120 Halle/Saale

komplexe der Zusammensetzung $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**2**) ($\text{R} = \text{Ph}$, **2a**; Cy , **2b**) kürzlich berichtet wurde [4]. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir Ergebnisse zu Untersuchungen der Reaktionen von **1** mit Phosphanen (dppm, dppe, PPh_3 , $^t\text{Bu}_2\text{PH}$), wobei wir zeigen können, daß im Gegensatz zu den stabilen Komplexen **2a** und **2b** die Spezies $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**2c**) sehr leicht den verbrückenden Carbonylliganden abspalten und somit die korrespondierende elektronisch und koordinativ ungesättigte Verbindung $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**3**) liefert, die eine reaktive Fe–Fe-Doppelbindung aufweist.

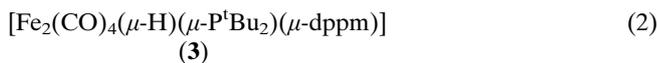
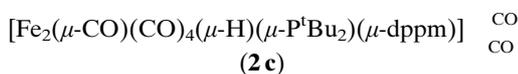
Ergebnisse und Diskussion

Reaktion von **1** mit dppm

Die Reaktion äquimolarer Mengen von **1** und dppm in THF bei Raumtemperatur liefert rasch in guten Ausbeuten den Komplex $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**2c**), Gl. (1).



^{31}P -NMR-Untersuchungen zeigen, daß bei der Reaktion in sehr geringer Ausbeute das einkernige Abbauprodukt $[\text{Fe}(\text{CO})_4(^t\text{Bu}_2\text{PH})]$ [5] entsteht. Der verbrückende Carbonylligand in **2c** erweist sich, analog wie schon für $[\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ [3] beobachtet wurde, als extrem labil gebunden. Das unterscheidet **2c** von **2a** und **2b**, da für letztere solch ein Reaktionsverhalten nicht zu verzeichnen ist [4]. Der Komplex **2c** ist daher nur in Lösungsmitteln gut manipulierbar, die mit Kohlenmonoxid gesättigt wurden. Geringfügiges Erwärmen, Fotobestrahlung oder Handhabung der Lösungen im Vakuum führen rasch zur Umwandlung in den entsprechenden elektronisch und koordinativ ungesättigten Komplex $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**3**), Gl. (2).



Eine gezielte Umwandlung von **2c** in **3** ist durch Thermolyse in Toluol bzw. durch Fotolyse in Hexan oder THF möglich. Dabei muß das freigesetzte CO mittels eines Inertgasstromes aus der Lösung entfernt werden, da es sich bei (2) um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. So reagiert **3** spontan mit CO unter Verfärbung von intensiv tiefgrün nach orangegelb zu **2c** zurück. Die Umwandlungen verlaufen nahezu quantitativ, und es handelt sich dabei um ein korrespondie-

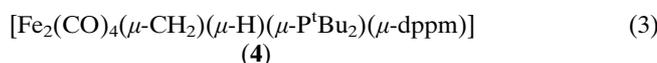
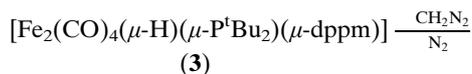
rendes Komplexpaar im Sinne von elektronisch/koordinativ gesättigter Form (**2c**) und elektronisch/koordinativ ungesättigter Spezies (**3**). Lösungen von **3** sind extrem luftempfindlich, was auch schon für die analoge Dirutheniumverbindung beobachtet wurde [3]. **2c** und **3** wurden hinreichend spektroskopisch charakterisiert, darüber hinaus wurde die Molekülstruktur von **3** anhand der Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt.

Das IR-Spektrum von **2c** im Festkörper weist im charakteristischen Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen neben Banden, deren Valenzschwingungsfrequenzen terminal gebundenen CO-Gruppen zugeordnet werden können, eine starke Bande auf, die einen verbrückenden CO-Liganden indiziert (1720 cm^{-1} , KBr). Das komplette Bandenmuster ähnelt stark dem von $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**2b**), wobei von **2b** die Molekülstruktur durch Röntgenbeugung bestätigt wurde [4]. Somit erscheint die Struktur analogie zwischen **2b** und **2c** plausibel, was u. a. auch die NMR-Daten belegen. Das ^1H -NMR-Spektrum von **2c** enthält neben den Signalen der $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$ -Gruppe und des dppm-Liganden ein Resonanzsignal im Hochfeldbereich bei -10.37 ppm in Form eines Dublett von Triplets, das dem verbrückenden Hydridoliganden zuzuordnen ist ($^2J_{\text{PH}} = 27.0\text{ Hz}$, $^2J_{\text{PH}} = 53.1\text{ Hz}$, C_6D_6 ; vgl. **2b**: $^2J_{\text{PH}} = 24.1\text{ Hz}$, $^2J_{\text{PH}} = 45.3\text{ Hz}$, CDCl_3 [4]). Das bei R. T. aufgenommene Phosphoresonanzspektrum von **2c** belegt die chemische Äquivalenz der beiden P-Kerne des dppm-Liganden ($\delta 75.0$, d) und zeigt die Kopplung zum Phosphorkern der $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$ -Gruppe ($\delta 240.1$, t, $^2J_{\text{PP}} = 43.3\text{ Hz}$, C_6D_6). Auch diese Parameter stimmen gut mit den ^{31}P -NMR-Daten für **2b** überein [4]. Im Massenspektrum von **2c** (EI, 70 eV) fehlt der entsprechende Molekülionpeak, wohl aber treten die Fragmentpeaks $[\text{M}-\text{CO}]^+$ und die, die den sukzessiven Verlust von vier Carbonylgruppen belegen, auf. Das Fehlen des M^+ -Peaks bestätigt zudem die schon erwähnte extreme Labilität eines Carbonylliganden in **2c**.

Im Festkörper-IR-Spektrum von **3** werden im charakteristischen Bereich für $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen nur Banden beobachtet, die für terminal gebundene CO-Liganden typisch sind. Dieser Koordinationsmodus wurde für sämtliche Carbonylgruppen in **3** durch die Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt. Der verbrückende Hydridoligand in **3** gibt sich im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung bei $\delta -17.13$ (dt, $^2J_{\text{PH}} = 33.6\text{ Hz}$, $^2J_{\text{PH}} = 55.7\text{ Hz}$, C_6D_6) zu erkennen, und die chemische Äquivalenz der beiden P-Kerne des dppm-Liganden werden durch das Phosphoresonanzspektrum bestätigt. Man beobachtet ein Signal für die $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$ -Gruppe bei $\delta 298.5$ (t) bzw. für das dppm bei $\delta 64.9$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 67.2\text{ Hz}$, C_6D_6). Der Vergleich der gefundenen Molekülstruktur von **3** (*vide infra*) mit den NMR-Daten ergibt, daß keine markanten Unterschiede zwi-

schen der Struktur im Festkörper und der in Lösung vorliegen.

Um der Edelgasregel gerecht zu werden, sollte der elektronenarme Komplex **3** mit formaler Fe–Fe-Doppelbindung formuliert werden. In diesem Zusammenhang ließ sich der chemische Nachweis von M–M-Doppelbindungen häufig durch die Addition von Carbenen zu entsprechenden Dimetallacyclopropanen erbringen, z. B. [6]. So gelingt auch im Fall von **3** die Addition von Carben zum entsprechenden methylenverbrückten Komplex $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**4**), Gl. (3).

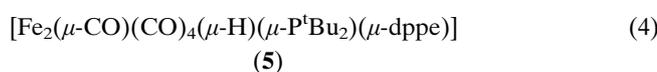
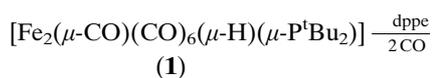


Ähnlich der Umwandlung von **3** in **2c** (CO-Addition) wird auch im Fall der Reaktion (3) ein drastischer Farbwechsel während der elektronischen/koordinativen Sättigung beobachtet. So verläuft die Umsetzung von **3** mit etherischer Diazomethanlösung rasch unter Verfärbung von intensiv dunkelgrün (**3**) nach orange (**4**). Dabei läßt sich der Carbenkomplex in guten Ausbeuten als stabile orangebraune Festsubstanz isolieren. **4** wurde anhand spektroskopischer Methoden und der Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert.

Das IR-Spektrum von **4** im Festkörper zeigt in Analogie zum Spektrum von **3** nur Banden, deren Valenzschwingungsfrequenzen für terminale CO-Gruppen typisch sind. Der Hydridobrückenligand bleibt während der Methylenaddition intakt, er gibt sich nach der Reaktion im ^1H -NMR-Spektrum mit einem Resonanzsignal bei $\delta -14.22$ (dt, $^2J_{\text{PH}} = 27.7$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 57.8$ Hz, C_6D_6) zu erkennen. Auch die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten liefern die zu erwartenden Signale für die $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$ -Gruppe bei $\delta 286.4$ (t) sowie der beiden chemisch äquivalenten P-Kerne des dppm-Liganden ($\delta 77.8$, d, $^2J_{\text{PP}} = 75.0$ Hz, C_6D_6). Im Massenspektrum von **4** (EI, 70 eV) wird kein Molekularionpeak registriert, das Fragment mit der höchsten Massenzahl befindet sich bei $m/z = 754$, d. h. aus dem Molekülion wird offensichtlich bevorzugt CH_2 vor CO abgespalten.

Reaktion von **1** mit dppe

Die Umsetzung von **1** mit der äquimolaren Menge dppe bei Raumtemperatur in THF liefert spontan in guten Ausbeuten den zum Strukturtyp **2** eng verwandten Komplex $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppe})]$ (**5**), Gl. (4).

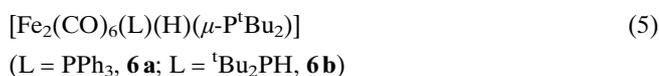
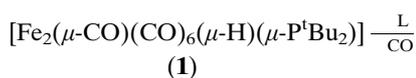


5 wird dabei als orangebraunes Pulver erhalten, das anhand spektroskopischer Methoden hinreichend charakterisiert wurde. Bemerkenswert ist, daß sich **5** bei der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes in Lösung zunächst stabiler als **2c** erweist. (Beispielsweise führt Einengen der Lösungen von **2c** im Vakuum schon merklich zur Umwandlung in **3**; für **5** wird dies nicht beobachtet!) Im Gegensatz dazu verläuft jedoch die Thermolyse von **5** in Toluol *nicht* in Analogie zur Reaktion (2), d. h. unter Bildung der entsprechend elektronisch und koordinativ ungesättigten Tetracarbonylspezies, sondern es erfolgt rasch komplette Zersetzung zu schwerlöslichen Produkten. Das bestätigt die höhere Tendenz des dppm-Liganden, die Integrität von bi- und polymetallischen Clusterverbindungen zu erhalten, als das beispielsweise für dppe-verbrückte Komplexe der Fall ist [7].

Das IR-Spektrum von **5** im Festkörper weist eine starke Analogie zum Spektrum von **2c** auf. Neben Banden, deren Valenzschwingungsfrequenzen für terminale CO-Gruppen typisch sind, wird auch hier der verbrückende Carbonylligand eindeutig durch eine starke Bande bei 1720 cm^{-1} (KBr) angezeigt. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man neben den Signalen für die $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$ -Gruppe und dppe erwartungsgemäß ein Signal im Hochfeldbereich, das dem verbrückenden Hydridoliganden zuzuordnen ist ($\delta -10.15$, dt, $^2J_{\text{PH}} = 22.8$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 49.0$ Hz, CDCl_3). In Analogie zu den Verbindungen **2–4** weist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5** ebenfalls zwei Signalgruppen auf, die die Anwesenheit des dppe- sowie des Phosphanidoliganden indizieren. Dabei ist das Triplett bei $\delta 198.1$ der $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$ -Gruppe zuzuordnen. Das zum Spinsystem zugehörige Dublett für die beiden chemisch äquivalenten P-Kerne des dppe wird bei $\delta 53.3$ beobachtet ($^2J_{\text{PP}} = 37.8$ Hz, CDCl_3). Aus der chemischen Äquivalenz der Donoratome des Diphosphanliganden ist zu schließen, daß der Hydridoligand eine die Metall–Metall-Bindung überbrückende Position einnimmt. Die Elementaranalyse von **5** bestätigt die vorgeschlagene Zusammensetzung, wobei das Massenspektrum dieser Verbindung (EI, 70 eV) im Gegensatz zu dem von **2c** kein auswertbares Fragmentierungsmuster aufweist. Auch das bestätigt erneut, daß das dppe-verbrückte Grundgerüst von **5** wesentlich weniger thermolysebeständig als das von **2c** ist.

Reaktion von **1** mit PPh_3 bzw. $^t\text{Bu}_2\text{PH}$

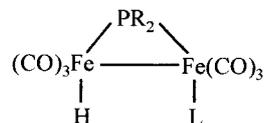
Die Reaktion von **1** mit der äquimolaren Menge PPh_3 bzw. $^t\text{Bu}_2\text{PH}$ führt bei Raumtemperatur in verschiedenen Lösungsmitteln rasch in guten Ausbeuten zum Komplex $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{L})(\text{H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)]$ (**6**), Gl. (5).



Durch Erhöhung der Phosphanmenge (z. B. Umsatz 1:2) wird unter Normalbedingungen zunächst durch Verfolgen des Reaktionsablaufs anhand der ^{31}P -NMR-Spektroskopie keine weitere Substitution von Carbonylgruppen gegen Phosphan nachweisbar. Die Spektren zeigen stets nur zwei Dubletts, die die Anwesenheit von Phosphanidobrückenligand und terminalem Phosphan im Verhältnis 1:1 indizieren.

6a und **6b** wurden hinreichend spektroskopisch charakterisiert (s. Experimenteller Teil). Schon der Vergleich der IR-Spektren im Festkörper (KBr) beider Verbindungen zeigt, daß sie sich bezüglich der Anordnung der Carbonylliganden strukturell unterscheiden. Während im Spektrum von **6a** im charakteristischen Bereich für $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen nur Banden gefunden werden, die für terminale CO-Gruppen typisch sind ($2035\text{--}1878\text{ cm}^{-1}$), wird für **6b** neben diesen eine starke Bande bei 1778 cm^{-1} beobachtet, die eindeutig einen verbrückenden CO-Liganden indiziert. Darüber hinaus weist das $\nu(\text{CO})$ -Bandenmuster von **6b** eine sehr starke Analogie zu dem der Verbindung $[\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_5(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(^t\text{Bu}_2\text{PH})]$ (**7a**) [8] auf. (Eine Röntgenkristallstrukturanalyse an **7a** war bisher erfolglos, da sich der Komplex stets während der Beugungsexperimente zersetzte [9].) Aus diesem Grund ist **6b** besser als $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_5(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(^t\text{Bu}_2\text{PH})]$ zu formulieren. Weiterhin steht die Verbindung in enger Beziehung zu $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{Ph}_2\text{PH})]$ (**8**) [10], wobei **8** auf völlig anderem Wege präpariert wurde: Die Spaltung einer Phosphanidobrücke in $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ mittels LiBEt_3H führt zum Monoanion $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_5(\mu\text{-PPh}_2)(\text{Ph}_2\text{PH})]^-$, das schließlich durch Protonierung mit CF_3COOH zu **8** reagiert. Anhand einer kleinen P–H-Kopplungskonstanten und der Signalmultiplizität eines verdoppelten Dubletts im Hydridresonanzsignal des ^1H -NMR-Spektrums von **8** wird der Hydridoligand terminal an einem Eisenzentrum koordiniert angenommen ($\delta -9.45$, dd, $^2J_{\text{PH}} = 51.0\text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 4.0\text{ Hz}$) [10]. Eine verbrückende Position dieses Liganden würde eine weitere Aufspaltung zum ddd zur Folge haben, begründet in einer zusätzlichen $^3J_{\text{PH}}$ zum Wasserstoffatom des sekundären Phosphans. (Rückschlüsse aus der Lage der chemischen Verschiebung der Hydridresonanzsignale zur Unterscheidung zwischen terminaler und verbrückender Position zu ziehen, sind schwer möglich; vgl. z. B. **1**: $\delta -10.7$, d, $^2J_{\text{PH}} = 51.0\text{ Hz}$ [1]; wobei die Brückenposition des Hydrids in **1** eindeutig durch die Röntgenkristallstrukturanalyse gesichert werden konnte.) Da auch für **8** im IR-Spektrum nur $\nu(\text{CO})$ -Banden im charakteristischen Bereich für terminal gebundene CO-Gruppen gefunden wurden [10], ist für **6a** und **8** folgende Struktur anzunehmen.

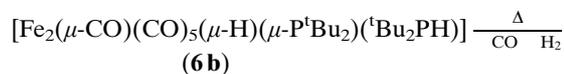
In **7** erscheint die verbrückende Position des Hydridoliganden plausibel, da im ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) die Aufspaltung des Resonanzsignal zum



(R = ^tBu , L = PPh_3 , **6a**; R = Ph, L = Ph_2PH , **8**).

ddd beobachtet wird [8]; für **6a** bzw. **8** wird jeweils dd-Aufspaltung gefunden. Im Protonenresonanzspektrum von **6b** (400 MHz) konnte das Hydridsignal auch nur in dd-Form aufgelöst werden, insofern waren eindeutige Aussagen zur Position des Hydridoliganden in **6b** erschwert. Es erschien daher zweckmäßig, diesen Komplex anhand einer Röntgenkristallstrukturanalyse zu untersuchen (*vide infra*). Es sei noch angemerkt, daß **6b** in Lösung sich (entgegen den Erwartungen) wesentlich stabiler als der Komplex **7a** erweist. Letzterer ist nur in CO-gesättigten Lösungen gut handhabbar, da er eine extrem hohe Decarbonylierungstendenz aufweist. Momentan können wir keine plausible Erklärung geben, worauf die Unterschiede zwischen dem Strukturtyp **6a** und **8** einerseits bzw. **6b** und **7a** andererseits beruhen.

Weiterhin konnten wir zeigen, daß die Thermolyse von **6b** in Heptan oder Toluol unter „oxidativer Addition“ des sekundären Phosphans an das Dimetallgerüst zum bekannten Komplex $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2]$ (**9**) [11] führt, Gl. (6).



Die Bildung von **9** wird durch eine rasche Verfärbung der Reaktionslösung von rotbraun nach intensiv dunkelgrün angezeigt. Als Nebenprodukte sind dabei stets die einkernigen Komplexe $[\text{Fe}(\text{CO})_4(^t\text{Bu}_2\text{PH})]$ [5] und $[\text{Fe}(\text{CO})_3(^t\text{Bu}_2\text{PH})_2]$ [12] nachweisbar. Die Reaktion (6) stellt jedoch keine alternative Syntheseroute für **9** dar, da **9** wesentlich effektiver über die Reaktion von $^t\text{Bu}_2\text{PCl}$ mit $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ erhältlich ist [11].

Abschließend sei bemerkt, daß wir weitere Reaktionen mit **3** untersuchen, und es zeichnet sich ab, daß S_8 , CS_2 sowie ungesättigte Kohlenwasserstoffe Additionsreaktionen an der Fe–Fe-Doppelbindung in **3** eingehen. Insofern ist die Chemie von **3** zu der von **2b** [4] vergleichbar, wobei die Reaktivität letzterer Verbindung im Sinne einer „maskierten“ Fe–Fe-Doppelbindung beschrieben wird [4]. In diesem Sinne wurde es mit der Synthese und Charakterisierung von **3** erstmals möglich, die reaktive Zwischenstufe dieser Reaktionen, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-dppm})]$, zu isolieren. Darüber hinaus handelt es sich bei **3** unseres Wissens nach um den ersten hydridoverbrückten Di-eisenkomplex mit Fe–Fe-Doppelbindung.

Molekülstrukturen von **3**, **4** und **6b**

3 kristallisiert aus Diethylether/Ethanol in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur des Moleküls ist in Abb. 1 gezeigt, die Tabelle 1 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Die Molekülstruktur von **3** steht in engem Bezug zu der der analogen Dirutheniumverbindung $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**7b**) [3]. Ein wichtiger Aspekt beider Verbindungen ist in der Metall–Metall-Bindungslänge zu sehen, da im Sinne der Valenzelektronenzählweise der Edelgasregel beide Komplexe als elektronisch ungesättigt anzusehen sind. Um der 18e-Regel Rechnung

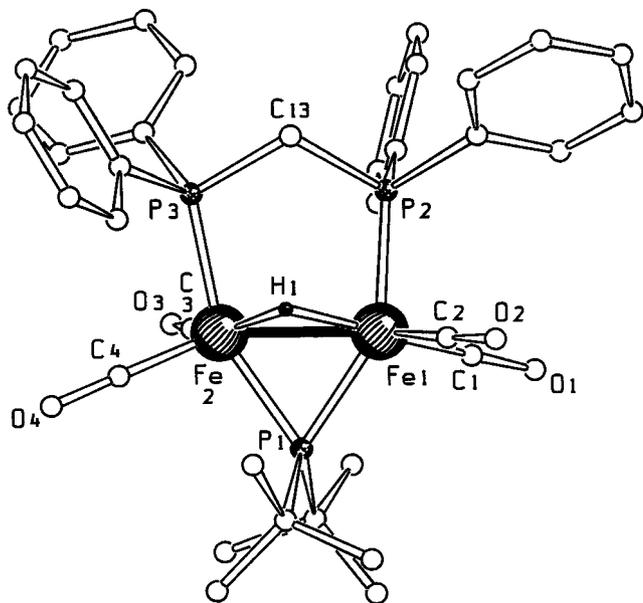


Abb. 1 Molekülstruktur von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**3**) (ohne H-Atome an C)

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**3**)

Fe(1)–Fe(2)	2.496(1)	Fe(1)–P(2)	2.211(1)
Fe(1)–H(1)	1.68(2)	Fe(2)–P(3)	2.227(1)
Fe(2)–H(1)	1.65(2)	P(2)–C(13)	1.825(3)
Fe(1)–P(1)	2.222(1)	P(3)–C(13)	1.836(2)
Fe(2)–P(1)	2.207(1)	C(1)–O(1)	1.147(3)
Fe(1)–C(1)	1.746(3)	C(2)–O(2)	1.157(3)
Fe(1)–C(2)	1.761(3)	C(3)–O(3)	1.164(3)
Fe(2)–C(3)	1.737(3)	C(4)–O(4)	1.153(3)
Fe(2)–C(4)	1.756(3)		
C(1)–Fe(1)–H(1)	174.8(7)	P(1)–Fe(2)–P(3)	154.4(1)
C(2)–Fe(1)–H(1)	97.8(7)	Fe(1)–C(1)–O(1)	175.8(3)
P(2)–Fe(1)–H(1)	84.1(8)	Fe(1)–C(2)–O(2)	176.1(3)
P(1)–Fe(1)–H(1)	77.5(8)	Fe(2)–C(3)–O(3)	177.8(3)
Fe(2)–Fe(1)–H(1)	41.0(7)	Fe(2)–C(4)–O(4)	175.4(3)
C(3)–Fe(2)–H(1)	151.3(8)	Fe(1)–P(2)–C(13)	112.2(1)
C(4)–Fe(2)–H(1)	114.8(8)	Fe(2)–P(3)–C(13)	110.7(1)
P(1)–Fe(2)–H(1)	78.5(9)	P(2)–C(13)–P(3)	109.8(1)
P(3)–Fe(2)–H(1)	78.2(9)	Fe(1)–P(1)–Fe(2)	68.6(1)
Fe(1)–Fe(2)–H(1)	42.0(8)	Fe(1)–Fe(2)–P(3)	99.1(1)
P(1)–Fe(1)–P(2)	145.2(1)	Fe(2)–Fe(1)–P(2)	91.7(1)

zu tragen, sollten sie eine Metall–Metall–Doppelbindung aufweisen. Die Bindungslänge Fe(1)–Fe(2) in **3** beträgt 2.496(1) Å, und der Vergleich mit den Bindungslängen anderer Eisenkomplexe zeigt, daß dieser Wert im Grenzbereich zwischen Fe–Fe–Einfach- und Fe–Fe–Doppelbindung liegt [13]. Eine eindeutige Zuordnung ist somit erschwert, und diese Problematik ergab sich schon an anderen Verbindungen mit $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$ -Liganden, z. B. [3, 11, 14]. Interpretieren läßt sich dieser Effekt insofern, daß sich in diesen Komplexen die beiden Metallzentren aufgrund der hohen sterischen Beanspruchung der Ligandsphäre offensichtlich nicht weiter annähern können. Eine „klassische“ Fe–Fe–Doppelbindung liegt beispielsweise in $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-NO})_2]$ [15] vor, $d(\text{Fe}–\text{Fe}) = 2.326(4)$ Å. Bei höherer sterischer Beanspruchung wie z. B. in $[\text{Fe}_2(\mu\text{-C}_2\text{R}_2)_2(\text{C}_2\text{R}_2)_2]$ (R = SiMe₃), $d(\text{Fe}–\text{Fe}) = 2.465(1)$ Å [16], wird ebenso eine Aufweitung der Fe–Fe–Doppelbindung beobachtet. Da als strukturelles Pendant zu **3** bisher nur der analoge Dirutheniumkomplex **7b** bekannt ist, erscheint ein Vergleich zwischen beiden Verbindungen sinnvoll. In der Tat unterscheidet sich die Molekülstruktur von **3** nur unwesentlich von der von **7b**. Wie in **7b** sind auch in **3** die vier Carbonylliganden aus der Ebene, in der die Fe–Fe-Bindung liegt, und zu der der dppm-Ligand senkrecht steht, zur Phosphanidobrücke hin abgebogen. Der Hydridoligand ist in beiden Strukturen aus dieser Ebene heraus in Richtung des $\mu\text{-dppm}$ -Liganden geneigt. Des Weiteren liegen die Dreiecksfläche Fe(1), Fe(2), P(1) und das Viereck Fe(1), Fe(2), P(2), P(3) in nahezu einer Ebene (Diederwinkel 12,14°).

4 kristallisiert aus Essigsäureethylester/Ethanol triklin in der Raumgruppe *P1̄* mit 2 Formeleinheiten in

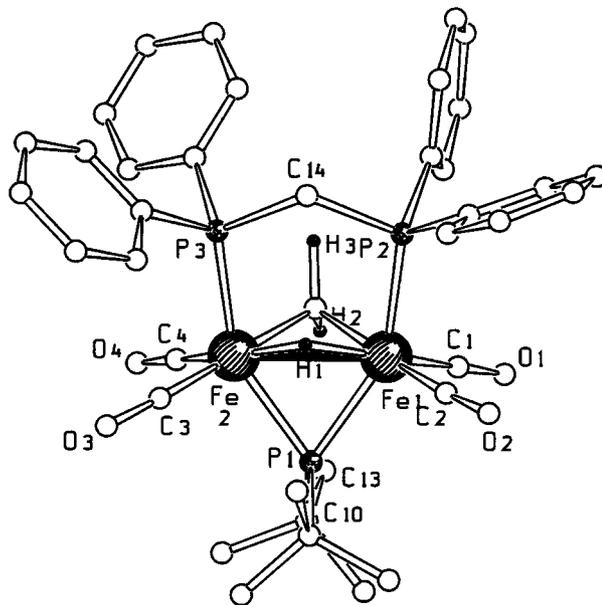


Abb. 2 Molekülstruktur von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**4**) (ohne H-Atome an C)

der Elementarzelle. Die Struktur des Moleküls wird aus Abb. 2 ersichtlich, die Tabelle 2 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Die Molekülstruktur von **4** läßt sich gut mit der von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**8**) [3] vergleichen. Erwartungsgemäß sind zwischen beiden Verbindungen keine wesentlichen Strukturunterschiede festzustellen. So ist die Methylenbrücke über der Metall-Metall-Bindung in beiden Komplexen symmetrisch angeordnet; Fe(1)–C(5), 2.041(3), Fe(2)–C(5), 2.020(3) Å in **4** vs. Ru(1)–C(5), 2.129(4), Ru(2)–C(5), 2.137(3) Å in **8**. Im Gegensatz zur Strukturbestimmung von **8** konnte die Lage des Hydridoliganden zwar aus der Differenzfouriersynthese entnommen werden, die Verfeinerung gelang jedoch nicht. Daher wurde H(1) mit dem fixierten isotropen Temperaturfaktor $U = 0.08 \text{ \AA}^2$ bei festgehaltener Lage in die Rechnung einbezogen. Im Vergleich von **4** mit dem korrespondierenden elektronisch und koordinativ ungesättigten Komplex **3** ist die Zunahme der Metall-Metall-Bindungslänge beim Übergang von **3** nach **4** von besonderem Interesse. Die Aufweitung von 2.496(1) (**3**) auf 2.586(1) Å (**4**) steht mit einem Übergang von Fe–Fe-Doppel- nach Fe–Fe-Einfachbindung und damit mit den qualitativen Aussagen der 18e-Regel im Einklang. Wie in **3** sind auch in **4** die vier Carbonylliganden aus der Ebene, in der der Fe–Fe-Vektor liegt, und auf der der dppm-Ligand senkrecht steht, zur Phosphanidobrücke hin abgebogen. Der Hydridoligand ist in beiden Molekülen aus dieser Ebene heraus in Richtung des $\mu\text{-dppm}$ -Liganden geneigt. Des weiteren liegen die Dreiecksfläche Fe(1), Fe(2), P(1) und das Viereck Fe(1), Fe(2), P(2), P(3) in nahezu einer Ebene (Diederwinkel 8.24°).

6b kristallisiert aus Ethanol monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementar-

zelle. Die Abb. 3 zeigt eine Ansicht des Moleküls, Tabelle 3 listet ausgewählte Bindungslängen und -winkel auf. **6b** ist strukturell am besten mit der Stammverbindung $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)]$ (**1**) [1] vergleichbar. Im Gegensatz zur Struktur von **1** weist die Phosphanidobrücke in **6b** eine leichte Asymmetrie auf (s. Tab. 3 bzw. **1**: Fe(1)–P(1), 2.2737(6); Fe(2)–P(1), 2.2739(5) Å), die offensichtlich durch die Phosphansubstitution am Fe(2) verursacht wird. Der Winkel P(1)–Fe(2)–P(2) beträgt $158.14(2)^\circ$ und indiziert, daß sich der Phosphanligand in *trans*-Anordnung zur Phosphanidobrücke befindet, wobei die Carbonylbrücke in *cis*-Position zum terminalen Phosphan steht, C(6)–Fe(2)–P(2) = $84.58(6)^\circ$. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich wird, sind auch der Hydridoligand und die verbrückende Carbonylgruppe leicht asymmetrisch angeordnet. (Bezüglich der für semiverbrückende Carbonylliganden zu berücksichtigenden Kriterien

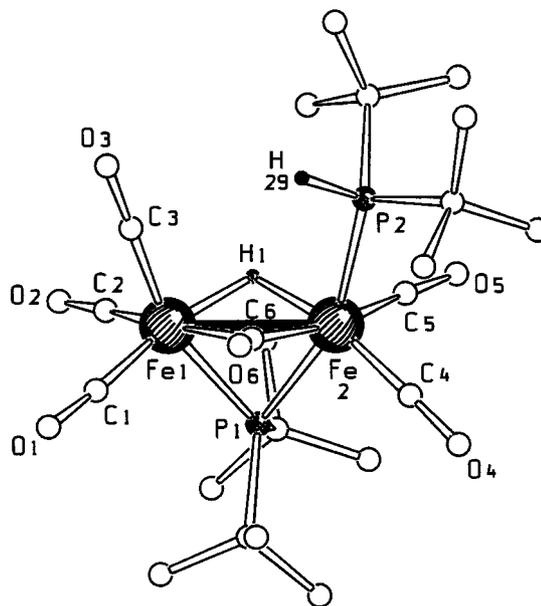


Abb. 3 Molekülstruktur von $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_5(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(^t\text{Bu}_2\text{PH})]$ (**6b**) (ohne H-Atome an C)

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/ $^\circ$ von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**4**)

Fe(1)–Fe(2)	2.586(1)	Fe(1)–P(2)	2.233(1)
Fe(1)–H(1)	1.577	Fe(2)–P(3)	2.250(1)
Fe(2)–H(1)	1.531	P(2)–C(14)	1.861(3)
Fe(1)–P(1)	2.248(1)	P(3)–C(14)	1.851(3)
Fe(2)–P(1)	2.256(1)	C(1)–O(1)	1.161(4)
Fe(1)–C(1)	1.747(3)	C(2)–O(2)	1.150(4)
Fe(1)–C(2)	1.771(3)	C(3)–O(3)	1.148(4)
Fe(2)–C(3)	1.762(3)	C(4)–O(4)	1.162(4)
Fe(2)–C(4)	1.742(3)	Fe(1)–C(5)	2.041(3)
		Fe(2)–C(5)	2.020(3)
C(1)–Fe(1)–H(1)	162.6	P(1)–Fe(2)–P(3)	150.6(1)
C(2)–Fe(1)–H(1)	101.1	Fe(1)–C(1)–O(1)	178.9(3)
P(2)–Fe(1)–H(1)	80.5	Fe(1)–C(2)–O(2)	175.2(3)
P(1)–Fe(1)–H(1)	71.9	Fe(2)–C(3)–O(3)	172.9(3)
Fe(2)–Fe(1)–H(1)	33.1	Fe(2)–C(4)–O(4)	178.7(3)
C(3)–Fe(2)–H(1)	166.0	Fe(1)–P(2)–C(14)	109.6(1)
C(4)–Fe(2)–H(1)	161.1	Fe(2)–P(3)–C(14)	109.8(1)
P(1)–Fe(1)–H(1)	72.4	P(2)–C(14)–P(3)	115.9(2)
P(3)–Fe(2)–H(1)	79.3	Fe(1)–P(1)–Fe(2)	70.1(1)
Fe(1)–Fe(2)–H(1)	34.2	Fe(1)–Fe(2)–P(3)	96.7(1)
P(1)–Fe(1)–P(2)	151.6(1)	Fe(2)–Fe(1)–P(2)	97.6(1)

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/ $^\circ$ von $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_5(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(^t\text{Bu}_2\text{PH})]$ (**6b**)

Fe(1)–Fe(2)	2.6275(6)	Fe(1)–C(1)	1.779(2)
Fe(1)–H(1)	1.639(3)	Fe(1)–C(2)	1.804(2)
Fe(2)–H(1)	1.684(2)	Fe(1)–C(3)	1.789(2)
Fe(1)–P(1)	2.2683(7)	Fe(1)–C(6)	2.082(2)
Fe(2)–P(1)	2.2499(7)	Fe(2)–C(4)	1.763(2)
Fe(2)–P(2)	2.2908(7)	Fe(2)–C(5)	1.812(2)
		Fe(2)–C(6)	1.908(2)
Fe(1)–C(6)–O(6)	131.51(2)	C(4)–Fe(2)–P(2)	103.54(7)
Fe(2)–C(6)–O(6)	146.03(2)	C(5)–Fe(2)–P(2)	89.29(7)
Fe(1)–P(1)–Fe(2)	71.12(2)	C(6)–Fe(2)–P(2)	84.58(6)
Fe(1)–H(1)–Fe(2)	104.00(1)	C(4)–Fe(2)–P(1)	95.95(7)
Fe(1)–C(6)–Fe(2)	82.23(8)	C(5)–Fe(2)–P(1)	98.93(7)
P(1)–Fe(2)–P(2)	158.14(2)	C(6)–Fe(2)–P(1)	84.07(6)

[17] ist jedoch davon auszugehen, daß in **6b** keine Halbverbrückung vorliegt, was u. a. auch durch den Wert der CO-Valenzschwingungsbande indiziert wird; 1778 cm⁻¹, KBr). In **6b** ergeben sich folgende Winkel zwischen den Dreiecksflächen, die durch die beiden Eisenatome und jeweils ein diese Fe-Fe-Bindung überbrückendes Atom gebildet werden: Fe(1), Fe(2), H(1)/Fe(1), Fe(2), P(1) = 107.36°; Fe(1), Fe(2), H(1)/Fe(1), Fe(2), C(6) = 139.33° und Fe(1), Fe(2), C(6)/Fe(1), Fe(2), P(1) = 113.31°, was in sehr guter Übereinstimmung mit den Molekülstrukturdaten von **1** [1] steht.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter getrocknetem Argon und unter Verwendung konventioneller Schlenktechnik ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Verfahren getrocknet und vor Gebrauch unter Argon destilliert. Die Ausgangssubstanzen [Fe₂(μ-CO)(CO)₆(μ-H)(μ-P^tBu₂)] [**1**] und ¹Bu₂PH [**18**] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt, etherische Diazomethanolösungen nach Vorschrift [19] gewonnen. Die IR-Spektren wurden auf einem Mattson 5000 FT IR-Spektrometer erhalten. Die Aufnahme der ¹H und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren erfolgte am Spektrometer WP 200 (Bruker): ¹H bei 199.975 MHz, ³¹P bei 80.950 MHz; Referenzen der chemischen Verschiebungen sind die absoluten Frequenzen von TMS (¹H) bzw. 85%ige wäßrige Phosphorsäure (³¹P); positive Vorzeichen entsprechen einer Tieffeldverschiebung. Die EI-Massenspektren wurden mit einem Hitachi Perkin Elmer RMU 6, Nermag R 30-10 (EI, 70 eV) erhalten. Die Elementaranalysen wurden vom Analytischen Laboratorium des Institutes für Organische Chemie der Universität Halle ausgeführt.

[Fe₂(μ-CO)(CO)₄(μ-H)(μ-P^tBu₂)(μ-dppm)] (**2c**). 454 mg (1 mmol) **1** werden in 30 ml THF gelöst und 384 mg (1 mmol) dppm werden zugegeben. Die Reaktionslösung verfärbt sich unter merklicher Gasentwicklung spontan von rotbraun nach orange-gelb. Es wird eine Stunde bei R. T. gerührt und anschließend das THF im Vakuum vollständig entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in ca. 10 ml Diethylether gelöst und anschließend **2c** mittels Heptan ausgefällt. (Eine eventuelle Bildung von **3**, erkennbar an der beginnenden Grünfärbung der Lösung, kann durch Sättigung der Lösung mit CO-Gas bis zum Verschwinden der grünen Farbe zurückgedrängt werden.) **2c** kristallisiert als gelbbraunes Pulver. Ausbeute: 563 mg (72%). Zersetzungspunkt: 205–207 °C.

Elementaranalyse: C₃₈H₄₁Fe₂O₅P₃ (782.09); C 57.92 (ber. 58.31); H 5.03 (5.28); P 12.27 (11.88)%.

Spektroskopische Daten für **2c**: IR (KBr, ν(CO), cm⁻¹): 1985 m, 1957 sst, 1927 sst, 1913 sst, 1720 sst; ¹H-NMR (C₆D₆): δ -10.37 (dt, ¹H, ²J_{PH} = 27.0 Hz, ²J_{PH} = 53.1 Hz, μ-H), 1.57 (d, 9H, ³J_{PH} = 13.7 Hz, μ-P^tBu₂), 1.68 (d, 9H, ³J_{PH} = 13.6 Hz, μ-P^tBu₂), 1.93 (dt, 1H, ²J_{PH} = 10.0 Hz, ²J_{HH} = 15.6 Hz, P-CH₂-P), 2.36 (dt, 1H, ²J_{PH} = 9.5 Hz, ²J_{HH} = 14.2 Hz, P-CH₂-P), 7.20 (m, 20H, C₆H₅); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 240.05 (t, ²J_{PP} = 42.7 Hz, μ-P^tBu₂), 74.99 (d, ²J_{PP} = 43.9 Hz, μ-dppm), MS: m/z (%): 754 (8) [M-CO]⁺, 726 (18) [M-2 CO]⁺, 698 (19) [M-3 CO]⁺, 670 (11) [M-4 CO]⁺, 642 (42) [M-5 CO]⁺.

[Fe₂(CO)₄(μ-H)(μ-P^tBu₂)(μ-dppm)] (**3**). 454 mg (1 mmol) **1** und 384 mg (1 mmol) dppm werden in 30 ml Toluol gelöst

und die Mischung fünf Stunden unter Rückfluß gekocht, dabei färbt sich die Lösung intensiv tiefgrün. Um einen vollständigen Umsatz zu erzielen, ist es zweckmäßig, während der Reaktion einen kontinuierlichen Inertgasstrom durch die Lösung zu leiten. Ebenso wird im Inertgasstrom auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösung im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der verbleibende Rückstand wird in 10 ml Diethylether gelöst, 30 ml Heptan zugesetzt und die Mischung im Vakuum auf ca. 15 ml eingengt. Die tiefgrünen Kristalle von **3** werden abfiltriert, mit wenig Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 671 mg (89%). Zersetzungspunkt: 190–192 °C.

Elementaranalyse: C₃₇H₄₁Fe₂O₄P₃ (754.09); C 59.41 (ber. 58.88); H 5.43 (5.48); P 11.97 (12.32) %.

Spektroskopische Daten für **3**: IR (KBr, ν(CO), cm⁻¹): 1965 st, 1942 sst, 1903 sst, 1893 sst; ¹H-NMR (C₆D₆): δ -17.13 (dt, 1H, ²J_{PH} = 33.6 Hz, ²J_{PH} = 55.7 Hz, μ-H), 1.59 (d, 18H, ³J_{PH} = 13.1 Hz, μ-P^tBu₂), 3.57 (m, 2H, P-CH₂-P), 7.15 (m, 20H, C₆H₅); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 298.51 (t, ²J_{PP} = 67.2 Hz, μ-P^tBu₂), 64.86 (d, ²J_{PP} = 67.2 Hz, μ-dppm), MS: m/z (%): 754 (8) [M]⁺, 726 (13) [M-CO]⁺, 698 (12) [M-2 CO]⁺, 670 (24) [M-3 CO]⁺, 642 (37) [M-4 CO]⁺.

[Fe₂(CO)₄(μ-CH₂)(μ-H)(μ-P^tBu₂)(μ-dppm)] (**4**). 377 mg (0.5 mmol) **3** werden in 20 ml Diethylether gelöst und unter Rühren auf ca. -60 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden ca. 50 ml einer etherischen Diazomethanolösung (Überschuß) zugegeben und für 30 Minuten unter Rühren bei dieser Temperatur belassen. Nunmehr wird der Reaktionsansatz langsam unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht, wobei oberhalb 0 °C schließlich eine starke Gasentwicklung einsetzt. Man rührt noch eine Stunde bei Raumtemperatur, und es resultiert schließlich eine orange-gelbe Lösung. Anschließend wird die Lösung filtriert und das Filtrat im Vakuum auf ca. 5 ml eingengt. Kühlen auf -30 °C liefert orangebraune Kristalle, die erneut durch Umkristallisation aus wenig Diethylether gereinigt werden. Ausbeute: 292 mg (76%). Zersetzungspunkt: 170–172 °C.

Elementaranalyse: C₃₈H₄₃Fe₂O₄P₃ (768.37); C 59.22 (ber. 59.40); H 5.32 (5.64); P 11.96 (12.09) %.

Spektroskopische Daten für **4**: IR (KBr, ν(CO), cm⁻¹): 1975 st, 1954 sst, br, 1925 sst, 1906 sst; ¹H-NMR (C₆D₆): δ -14.22 (dt, 1H, ²J_{PH} = 27.7 Hz, ²J_{PH} = 57.8 Hz, μ-H), 1.55 (d, 9H, ³J_{PH} = 12.5 Hz, μ-P^tBu₂), 1.57 (d, 9H, ³J_{PH} = 11.7 Hz, μ-P^tBu₂), 2.49 (m, 1H, P-CH₂-P), 3.25 (m, 1H, P-CH₂-P), 7.24 (m, 20H, C₆H₅); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 286.37 (t, ²J_{PP} = 75.0 Hz, μ-P^tBu₂), 77.80 (d, ²J_{PP} = 75.0 Hz, μ-dppm), MS: m/z (%): 754 (9) [M-CH₂]⁺, 698 (12) [M-CH₂, -2 CO]⁺, 642 (32) [M-CH₂, -4 CO]⁺.

[Fe₂(μ-CO)(CO)₄(μ-H)(μ-P^tBu₂)(μ-dppe)] (**5**). 454 mg (1 mmol) **1** werden in 30 ml THF gelöst und 398 mg (1 mmol) dppe werden zugegeben. Die Reaktionslösung verfärbt sich unter merklicher Gasentwicklung spontan von rotbraun nach orange. Nach Rühren bei R. T. für eine Stunde wird das THF im Vakuum vollständig entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in ca. 10 ml Diethylether gelöst und anschließend **5** mittels Heptan ausgefällt. **5** kristallisiert als orangebraunes Pulver. Ausbeute: 732 mg (92%). Zersetzungspunkt: 180–182 °C.

Elementaranalyse: C₃₉H₄₃Fe₂O₅P₃ (796.10); C 58.47 (ber. 58.79); H 5.18 (5.44); P 11.09 (11.67) %.

Spektroskopische Daten für **5**: IR (KBr, ν(CO), cm⁻¹): 1984 st, 1961 sst, 1913 sst, br, 1720 sst; ¹H-NMR (CDCl₃): δ -10.15 (dt, 1H, ²J_{PH} = 22.8 Hz, ²J_{PH} = 49.0 Hz, μ-H), 1.50 (d, 9H, ³J_{PH} = 13.7 Hz, μ-P^tBu₂), 1.61 (d, 9H, ³J_{PH} = 13.3 Hz, μ-P^tBu₂), 2.01 (m, 2H, P-CH₂-CH₂-P), 2.45 (m, 2H, P-CH₂-CH₂-P), 7.46 (m, 20H, C₆H₅); ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 198.11 (t, ²J_{PP} = 37.8 Hz, μ-P^tBu₂), 53.32 (d, ²J_{PP} = 37.8 Hz, μ-dppe).

$[Fe_2(CO)_6(H)(\mu-P^tBu_2)(PPh_3)]$ (**6a**). 454 mg (1 mmol) **1** werden in 30 ml Hexan gelöst und 262 mg (1 mmol) PPh₃ werden zugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich unter Gasentwicklung spontan von rotbraun nach gelborange, und nach kurzer Zeit fällt **6a** teilweise in Form eines gelben Pulvers aus. Nach Rühren bei R.T. für eine Stunde wird der Niederschlag abfiltriert und mit wenig kaltem Hexan gewaschen. Die Reaktionslösung wird im Vakuum auf ca. 5 ml eingeeengt, wobei weiteres Produkt ausfällt. Eine letzte Fraktion kann aus der Mutterlauge durch Kühlen auf ca. -30 °C gewonnen werden. Ausbeute: 434 mg (63%). Zersetzungspunkt: 110–112 °C.

Elementaranalyse: C₃₂H₃₄Fe₂O₆P₂ (688.26); C 55.47 (ber. 55.84); H 5.31 (4.98); P 9.29 (9.00) %.

Spektroskopische Daten für **6a**: IR (KBr, $\nu(CO)$, cm⁻¹): 2035 st, 1972 sst, 1958 sst, 1926 st, 1878 st; ¹H-NMR (C₆D₆): δ -9.90 (dd, 1H, ²J_{PH} = 13.4 Hz, ²J_{PH} = 49.3 Hz, μ -H), 1.48 (d, 18H, ³J_{PH} = 14.2 Hz, μ -P^tBu₂), 7.35 (m, 15H, C₆H₅); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 228.04 (d, ²J_{PP} = 35.4 Hz, μ -P^tBu₂), 64.99 (d, ²J_{PP} = 35.4 Hz, PPh₃), MS: *m/z* (%): 576 (3) [M-4 CO]⁺, 548 (5) [M-5 CO]⁺, 520 (4) [M-6 CO]⁺.

$[Fe_2(\mu-CO)(CO)_5(\mu-H)(\mu-P^tBu_2)(^tBu_2PH)]$ (**6b**). 454 mg (1 mmol) **1** werden in 30 ml Hexan gelöst und 146 mg (1 mmol) ^tBu₂PH zugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich rasch von rotbraun nach gelbbraun. Nach Rühren bei R.T. für eine Stunde wird das Hexan im Vakuum völlig entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in ca. 5 ml Ethanol gelöst und **6b** wird durch Kühlen auf ca. -30 °C über Nacht in Form von dunkelroten Kristallen erhalten. Ausbeute: 389 mg (68%). Zersetzungspunkt: 95–97 °C.

Elementaranalyse: C₂₂H₃₈Fe₂O₆P₂ (572.08); C 46.62 (ber. 46.15); H 7.21 (6.69); P 11.07 (10.83) %.

Spektroskopische Daten für **6b**: IR (KBr, cm⁻¹): 2325 schw, $\nu(PH)$; 2033 st, 1977 sst, 1963 sst, 1950 sst, 1921 st, 1778 st, $\nu(CO)$; ¹H-NMR (C₆D₆): δ -10.66 (dd, 1H, ²J_{PH} = 19.2 Hz, ²J_{PH} = 54.1 Hz, μ -H), 1.21 (d, 18H, ³J_{PH} = 13.1 Hz, ^tBu₂PH), 1.43 (d, 18H, ³J_{PH} = 13.7 Hz, μ -P^tBu₂), 3.61 (d, 1H, J_{PH} = 324.9 Hz, ^tBu₂PH); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 211.29 (d, ²J_{PP} = 36.6 Hz, μ -PBu₂), 93.66 (d, ²J_{PP} = 36.6 Hz, ^tBu₂PH).

Thermolyse von $[Fe_2(\mu-CO)(CO)_5(\mu-H)(\mu-P^tBu_2)(^tBu_2PH)]$ (**6b**). 286 mg (0.5 mmol) **6b** werden in ca. 20 ml Hexan gelöst und drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Beim Aufkochen färbt sich die Lösung rasch intensiv dunkelgrün. Nach Abkühlen auf R.T. und Abziehen des Lösungsmittels läßt sich im verbleibenden Rückstand die Bildung von $[Fe_2(CO)_5(\mu-P^tBu_2)_2]$ als Hauptprodukt anhand der bekannten spektroskopischen Daten [11] neben $[Fe(CO)_4(^tBu_2PH)]$ [5] und $[Fe(CO)_3(^tBu_2PH)_2]$ [12] nachweisen.

Einkristallstrukturuntersuchungen von **3**, **4** und **6b**

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **3** wurden bei R.T. durch Diffusion von Ethanol in eine konzentrierte Diethyletherlösung der Verbindung erhalten; Einkristalle von **4** wuchsen ähnlich unter Verwendung eines Essigsäureethylester/Ethanol-Gemisches. Entsprechend geeignete Kristalle von **6b** waren durch Kühlen ethanolscher Lösungen der Verbindung bei -30 °C erhältlich. Die Reflexintensitäten wurden auf einem Diffraktometer vom Typ Stoe IPDS gesammelt. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von **3**, **4** und **6b** sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die Strukturen wurden mit Hilfe direkter Methoden [20] gelöst und mit der vollen Matrix gegen *F*² mit anisotropen Auslenkungsparametern für die Nicht-H-Atome verfeinert.

Tabelle 4 Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen von **3**, **4** und **6b**

Verbindung	3	4	6b
Summenformel	C ₃₇ H ₄₁ Fe ₂ O ₄ P ₃	C ₃₈ H ₄₃ Fe ₂ O ₄ P ₃	C ₂₂ H ₃₈ Fe ₂ O ₆ P ₂
Molmasse/g mol ⁻¹	754.09	768.37	572.08
Meßtemperatur/K	R.T.	R.T.	R.T.
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P bca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	11.4891(16)	10.490(3)	12.562(2)
<i>b</i> /Å	20.307(4)	12.316(3)	13.242(3)
<i>c</i> /Å	31.756(5)	15.215(4)	17.021(3)
α /°		90.17(3)	
β /°		83.81(3)	104.67(2)
γ /°		68.80(3)	
<i>V</i> /Å ³	7409(2)	1820.2(8)	2739.2(9)
<i>Z</i>	8	2	4
<i>d</i> _{ber} /g cm ⁻³	1.357	1.402	1.387
Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹	0.950	0.967	1.208
<i>F</i> (000)/e	3132	800	1200
Meßbereich/°	2.01 < θ < 25.00	2.20 < θ < 25.98	2.38 < θ < 26.02
<i>hkl</i> -Bereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -37 ≤ <i>l</i> ≤ 37	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Gemessene Reflexe	33436	14040	16018
Sym.-unabh. Reflexe	6491	6588	5306
Verfeinerung auf	<i>F</i> ²	<i>F</i> ²	<i>F</i> ²
Daten/Restraints/Parameter	6491/0/579	6588/0/592	5306/0/441
Gütefaktor an <i>F</i> ²	0.934	1.035	0.943
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0311 <i>wR</i> ₂ = 0.0679	<i>R</i> ₁ = 0.0402 <i>wR</i> ₂ = 0.1038	<i>R</i> ₁ = 0.0281 <i>wR</i> ₂ = 0.0591
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0483 <i>wR</i> ₂ = 0.0726	<i>R</i> ₁ = 0.0520 <i>wR</i> ₂ = 0.1097	<i>R</i> ₁ = 0.0446 <i>wR</i> ₂ = 0.0631
Restelektronendichte/eÅ ⁻³	0.389/-0.180	1.184/-0.653	0.377/-0.204

Die kristallographischen Daten der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden ohne Strukturaktoren als „supplementary publication“ no. CCDC-116962 (**3**), CCDC-116963 (**4**) und CCDC-116964 (**6b**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +12 23(3 36-0 33); E-mail: deposit@chemcryst.cam.ac.uk).

Die Autoren danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der *Degussa AG* wird für großzügige Edelmetallsalzspenden gedankt.

Literatur

- [1] H.-C. Böttcher, H. Hartung, A. Krug, B. Walther, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2893.
- [2] a) R. Yáñez, J. Ros, R. Mathieu, X. Solans, M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 389, 219; b) S. M. Bekkenridge, S. A. MacLaughlin, N. J. Taylor, A. J. Carty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1718; c) S. A. MacLaughlin, S. Doherty, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Organometallics* **1992**, *11*, 4315.
- [3] H.-C. Böttcher, C. Bruhn, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 586.
- [4] G. Hogarth, M. H. Lavender, K. Shukri, *Organometallics* **1995**, *14*, 2325.
- [5] a) D. J. Chandler, R. A. Jones, A. L. Stuart, T. C. Wright, *Organometallics* **1984**, *3*, 1830; b) H.-C. Böttcher, M. Graf, K. Merzweiler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *531*, 107.
- [6] R. Hörlein, W. A. Herrmann, C. E. Barnes, C. Weber, C. Krüger, M. L. Ziegler, T. Zahn, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *321*, 257 und dort zitierte Literatur.
- [7] R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* **1983**, *12*, 99.
- [8] H.-C. Böttcher, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süß-Fink, B. Walther, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, 163.
- [9] H.-C. Böttcher, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süß-Fink, unveröffentlicht.
- [10] Y.-F. Yu, J. Gallucci, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4826.
- [11] a) B. Walther, H. Hartung, J. Reinhold, P. G. Jones, C. Mealli, H.-C. Böttcher, U. Baumeister, A. Krug, A. Möckel, *Organometallics* **1992**, *11*, 1542; b) M. R. Adams, J. Gallucci, A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2.
- [12] A. M. Arif, D. J. Chandler, R. A. Jones, *Organometallics* **1987**, *6*, 506.
- [13] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York **1982**, S. 296.
- [14] B. Walther, H. Hartung, J. Reinhold, P. G. Jones, H.-C. Böttcher, U. Baumeister, A. Krug, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1379.
- [15] a) H. Brunner, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 173; b) J. L. Calderon, S. Fontana, E. Frauendorfer, V. W. Day, S. D. A. Iske, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *64*, C16.
- [16] H. Schäufele, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1519.
- [17] a) M. D. Curtis, K. R. Han, W. M. Butler, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2096.
- [18] H. Hoffmann, P. Schellenbeck, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1134.
- [19] Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, E. Müller (Hrsg.), Thieme, Stuttgart **1968**, Bd. X/4, S. 553.
- [20] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *46 A*, 467.